云 南 植 物 研 究 2000，22（2）：214～218
Acta Botanica Yunnanica

大接骨丹的化学成分

吴少华，马云保，罗晓东，吴大刚，刘吉开*
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，云南 昆明 650204）

The Chemical Constituents from *Toricellia angulata*

WU Shao－Hua，MA Yun－Bao，LUO Xiao－Dong，WU Da－Gang，LIU Ji－Kai*
（*Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*The Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204）

Key words：*Toricellia angulata*；Toricelliaceae；Iridoid glycoside；Phenylpropanoid glycoside；Flavonoid glycoside；Diterpenoid
关键词：大接骨丹；叨里木科；环烯醚萜甙；苯丙素甙；黄酮甙；二萜
中图分类号：Q 946 **文献标识码**：A **文章编号**：0253－2700（2000）02－0214－05

Toricellia angulata Oliv. var. *intermedia*（Harms.）Hu，belonging to Toricelliaceae，is a single family and single genus plant. It is distributed in Yunnan，Guizhou，and Sichuan provinces in China as well as the Himalayas. In Chinese folk medicine，*T*. *angulata* is used to treat bone fracture，tonsillitis and asthma. It can also be used to expel wind，remove dampness and promote blood circulation to remove blood stasis（Wu，1990）. During our investigation of the chemical constituents of this plant，nine compounds have been isolated and identified as two iridoid glycosides，griselinoside（1）and 10－griselinosidic acid（2），two phenylpropanoid glycosides，syringin（3）and coniferin（4），two flavonoid glycosides，quercetin－3－O－glucoside（5）and astragalin（6），a diterpenoid，phytol（7），β－sitosterol，daucosterol，respectively. Among these nine compounds，compounds 2，4，5，6，7 were obtained from this plant for the first time.

EXPERIMENTAL

General procedures All the maps were obtained on an XRC－1 apparatus and uncorrected. IR spectra were recorded on a Bio－Rad FTS－135 Infrared spectrophotometer with KBr pellets. UV spectra were taken on an UV－210A spectrophotometer. NMR spectra were run on a Brucker AM－400 MHz and a DRX－500 MHz spectrometer with TMS as the internal standard. MS spectra were measured on Autospec－3000 spectrometer.

Plant material *T*. *angulata* was collected in Lijiang，Yunnan，China in September，1997 and identified by Mr. Lu Zheng－Wei（Kunming Institute of Botany，Chinese Academy of Sci-

* to whom correspondence should be addressed
Received date：1999－07－12，Accepted date：1999－08－20

ences，Kunming，Yunnan，China）.

Extraction and Isolation Dried powder of aerial parts of *Toricellia angulata*（830 g）were extracted with methanol three times at room temperature. The extract was concentrated *in vacuum* to give a residue（91 g），which was suspended in H_2O and then successively partitioned with petroleum ether（Bp. 60～90℃，chloroform and *n*－BuOH respectively. The *n*－BuOH extract（58 g）was chromatographed on a silica gel column（1.0 kg，200～300 mesh）eluting with $CHCl_3$ by increasing amount of MeOH to yield eight fractions. Each fraction was further purified by silica gel column chromatography repeatedly followed by crystallization and finally afforded compounds：griselinoside（1）（1.2 g），10－griselinosidic acid（2）（362 mg），syringin（3）（74 mg），coniferin（4）（15 mg），quercetin－3－O－glucoside（5）（566 mg），astragalin（6）（11 mg）. The petroleum ether extract（20 g）was chromatographed on a silica gel column（600 g，200～300 mesh）eluting with petroleum ether by increasing amount of Me_2CO to give phytol（7）（45mg）.

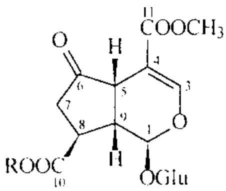
Griselinoside（1）：$C_{18}H_{24}O_{12}$，as a white foam；FAB－MS（negative ion mode）m/z（%）：431 $[M-H]^-$（19），269 $[M-C_6H_{11}O_5]^-$（28）；UVλ_{max}（MeOH）nm（logε）：238（4.12）；IRν_{max}（KBr）cm^{-1}：3418，2957，1750，1635，1441，1306，1164，1076，946，770；^1H NMR（400 MHz，C_5D_5N）：δ5.43（1H，d，$J_{1,9}$＝8.9Hz，H－1），7.66（1H，s，H－3），3.86（1H，d，$J_{5,9}$＝7.7Hz，H－5），2.81（2H，t，J＝4.3Hz，H－7），3.76（1H，m，H－8），3.01（1H，dt，J＝8.4，1.4Hz，H－9），3.63（3H，s，OCH_3），3.55（3H，s，OCH_3），5.29（1H，d，J＝7.8Hz，H_{glu}－1），4.13（1H，t，J ＝ 8.1Hz，H_{glu}－2），4.27（1H，t，J＝7.6Hz，H_{glu}－3），4.25（1H，t，J＝7.6Hz，H_{glu}－4），4.01（1H，m，H_{glu}－5），4.52（1H，dd，J＝11.8，2.0Hz，H_{glu}－6a），4.34（1H，d，J＝11.8Hz，H_{glu}－6b）. ^{13}C NMR data see Table 1.（Jensen *et al*，1980）.

10－**Griselinosidic acid**（2）：$C_{17}H_{22}O_{12}$，amorphous white powder；mp 194.5～196℃；EI－MS（70eV）m/z（%）：256 $[M-C_6H_{10}O_5]^+$（31），162 $[C_6H_{10}O_5]^+$（30），139（67），127（40），95（43），73（100），60（99）；UV λ_{max}（MeOH）nm（logε）：238（3.97）；IR ν_{max}（KBr）cm^{-1}：3521，3371，2927，1742，1683，1623，1443，1326，1191，1079，985；^1H NMR（400 MHz，C_5D_5N）：δ 5.52（1H，d，$J_{1,9}$＝8.8Hz，H－1），7.68（1H，s，H－3），3.99（1H，d，$J_{5,9}$＝7.9Hz，H－5），3.03（1H，dd，J＝19.5，2.8Hz，H－7），2.84（1H，dd，J＝19.6，9.7Hz，H－7′），3.87（1H，dt，J＝9.3，2.5Hz，H－8），3.21（1H，dt，J＝7.6，1.4Hz，H－9），3.64（3H，s，OCH_3），5.32（1H，d，J＝7.8Hz，H_{glu}－1），4.13（1H，t，J＝8.2Hz，H_{glu}－2），4.27（1H，t，J＝8.8Hz，H_{glu}－3），4.25（1H，t，J＝8.8Hz，H_{glu}－4），4.02（1H，m，H_{glu}－5），4.52（1H，dd，J＝11.8，2.2Hz，H_{glu}－6a），4.34（1H，d，J＝11.8Hz，H_{glu}－6b）. ^{13}C NMR data see Table 1.（Foderaro *et al*，1992）.

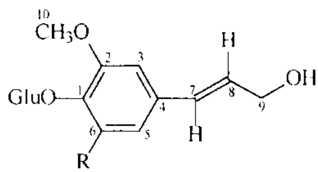
Syringin（3）：$C_{17}H_{24}O_9$，colorless needles（acetone）；mp 188.5～190.0℃；FAB－MS（negative ion mode）m/z（%）：371 $[M-H]^-$（22），209 $[M-C_6H_{11}O_5]^-$（9），357 $[M-CH_3]^-$（12）；UV λ_{max}（MeOH）nm（logε）：221（4.56），266（4.26），300（3.35）；IR ν_{max}（KBr）cm^{-1}：3565，3433，3391，2901，1589，1511，1421，1241，1133，1093，1029，966；^1H NMR（400 MHz，C_5D_5N）：δ 6.87（2H，s，H－3，5），6.88（1H，d，J＝15.8Hz，H－7），6.62（1H，dt，J＝15.8，

5.0Hz, H-8), 4.58 (2H, dd, J=5.0, 1.3Hz, H-9), 3.74 (6H, s, H-10, 11), 5.82 (1H, d, J=6.9Hz, H_{glu}-1), 4.32 (3H, m, overlap, H_{glu}-2, 3, 4), 3.94 (1H, m, H_{glu}-5), 4.31 (1H, d, J=11.7Hz, H_{glu}-6a), 4.40 (1H, dd, J=11.7, 2.6Hz, H_{glu}-6b). ^{13}C NMR data see Table 1. (Jensen *et al*, 1980).

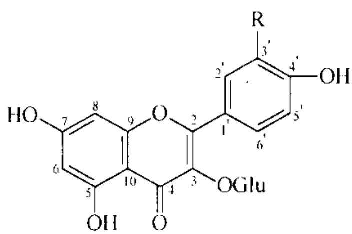
Coniferin (4): $C_{16}H_{22}O_8$, amorphous white powder; mp 183~185℃; FAB-MS (negative ion mode) m/z (%): 341 [M-H]$^-$ (13), 327 [M-CH_3]$^-$ (4); UV λ_{max} (MeOH) nm (logε): 213 (4.42), 260 (4.29), 293 (3.79), 306 (3.60); IR ν_{max} (KBr) cm^{-1}: 3400, 2910, 1589, 1516, 1419, 1258, 1229, 1082, 1025, 968; ^1H NMR (400 MHz, C_5D_5N): δ 7.18 (1H, d, J=1.8Hz, H-3), 7.03 (1H, dd, J=8.4, 1.8Hz, H-5), 7.53 (1H, d, J=8.4Hz, H-6), 6.85 (1H, d, J=15.9Hz, H-7), 6.56 (1H, dt, J=15.9, 5.2Hz, H-8), 4.56 (2H, dd, J=5.2, 1.5Hz, H-9), 3.73 (3H, s, H-10), 5.68 (1H, d, J=6.8Hz, H_{glu}-1), 4.38 (1H, t, J=7.1Hz, H_{glu}-2), 4.35 (2H, m, overlap, H_{glu}-3, 4), 4.12 (1H, m, H_{glu}-5), 4.33 (1H, d, J=11.9Hz, H_{glu}-6a), 4.52 (1H, dd, J=11.9, 2.2Hz, H_{glu}-6b). ^{13}C NMR data see Table 1. (Falshaw *et al*, 1969).



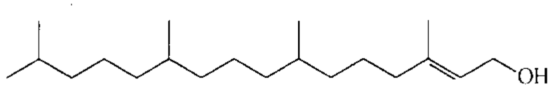
1 R = CH_3
2 R = H



3 R = OCH_3
4 R = H



5 R = OH
6 R = H



7

Quercetin-3-O-glucoside (5): $C_{21}H_{20}O_{12}$, yellow powder; mp 223~225℃; FAB-MS (negative ion mode) m/z (%): 463 [M-H]$^-$ (100), 300 [M-H-$C_6H_{11}O_5$]$^-$ (5); UVλ_{max} (MeOH) nm (logε): 207 (4.57), 257 (4.35), 263 (4.31), 291 (3.96), 361 (4.27); IRν_{max}

(KBr) cm^{-1}：3354，2905，1658，1607，1503，1365，1307，1205，1088，998；^{1}H NMR (400 MHz, C_5D_5N)：δ 6.68 (1H, d, J=2.0Hz, H-6)，6.62 (1H, d, J=2.0Hz, H-8)，8.45 (1H, d, J=2.0Hz, H-2′)，7.24 (1H, d, J=8.4Hz, H-5′)，8.10 (1H, dd, J=8.4，2.0Hz, H-6′)，6.08 (1H, d, J=7.8Hz, H_{glu}-1)，4.16 (1H, t, J=6.1Hz, H_{glu}-2)，4.32 (1H, t, J=6.2Hz, H_{glu}-3)，4.28 (1H, t, J=6.2Hz, H_{glu}-4)，4.42 (1H, dd, J=10.9，6.3Hz, H_{glu}-5)，4.60 (1H, d, J=3.1Hz, H_{glu}-6a)，4.81 (1H, t, J=9.2Hz, H_{glu}-6b). 13C NMR data see Table 2.（龚运淮，1986）.

Astragalin (6)：$C_{21}H_{20}O_{11}$，yellow powder；mp 233～235.5℃；FAB-MS (negative ion mode) m/z (%)：447 [M-H]$^-$ (100)，284 [$M-H-C_6H_{11}O_5$]$^-$ (9)；$UV\lambda_{max}$ (MeOH) nm (logε)：207 (4.48)，266 (4.35)，298 (4.11)，342 (4.26)；$IR\nu_{max}$ (KBr) cm^{-1}：3424，3186，2826，1658，1609，1507，1364，1268，1182，1090，1018，846；^{1}H NMR (400 MHz, C_5D_5N)：δ6.69 (2H, s, H-6，8)，8.49 (2H, dd, J=9.6，2.8Hz, H-2′，6′)，7.16 (2H, dd, J=9.6，2.8Hz, H-3′，5′)，6.22 (1H, d, J=8.0Hz, H_{glu}-1)，4.16 (1H, t, J=6.0Hz, H_{glu}-2)，4.30 (2H, m, overlap, H_{glu}-3，4)，4.41 (1H, m, H_{glu}-5)，4.61 (1H, d, J=3.2Hz, H_{glu}-6a)，4.81 (1H, t, J=9.2Hz, H_{glu}-6b). ^{13}C NMR data see Table 2.（龚运淮，1986）.

Table 1 ^{13}C NMR spectral data of compounds1-4 (Pyridine-d_5)

C	1	2	3	4	C	1	2	3	4
1	97.47	97.74	134.06	147.60	11	166.77	166.97	56.67	
2			153.96	147.60	$COOCH_3$	51.37	51.43		
3	153.16	153.21	105.43	111.12		52.28			
4	104.73	104.93	131.22	132.48	Glu-1	102.14	102.05	105.08	102.42
5	44.18	44.33	105.43	119.94	2	74.63	74.69	76.12	74.95
6	211.30	212.20	153.96	116.79	3	78.43	78.46	78.72	78.58
7	37.06	37.56	129.48	129.43	4	71.59	71.67	71.76	71.38
8	39.42	40.07	131.22	130.04	5	78.79	78.83	78.43	78.88
9	40.64	41.09	62.83	62.97	6	62.71	62.78	62.83	62.49
10	174.27	176.44	56.67	56.05					

Table 2 ^{13}C NMR spectral data of compounds 5，6 (Pyridine-d_5)

C	5	6	C	5	6
2	157.96	157.65	3′	146.71	116.09
3	135.55	135.78	4′	150.74	131.99
4	178.88	178.91	5′	117.91	116.09
5	162.75	162.85	6′	122.81	131.99
6	99.84	99.89	Glu-1″	105.59	104.99
7	165.96	165.98	2″	73.40	73.36
8	94.59	94.64	3″	75.46	75.39
9	157.62	157.65	4″	69.83	69.83
10	105.22	105.31	5″	77.64	77.60
1′	122.38	122.06	6″	62.00	61.98
2′	116.27	131.99			

Phytol (7)：$C_{20}H_{40}O$，colorless oil；EI-MS (70eV) m/z (%)：296 [M]$^+$，278 [M-

$H_2O]^+$，71（100）；IR ν_{max} cm^{-1}：3340（O－H），1668（C＝C）；^1H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）：δ 5.39（1H，t，J＝7.0Hz，＝C**H**－CH_2－OH），4.14（2H，d，J＝7.0Hz，＝CH－C**H_2**－OH），1.98（2H，t，J＝7.0Hz，（CH_2－C**H_2**－C＝），1.66（3H，s，（CH＝C－C**H_3**）；^{13}C NMR（100 MHz，$CDCl_3$）：δ140.2（-**C**＝CH－），123.1（－C＝**C**H－），59.4（－C＝CH－**C**H_2OH），39.9（－**C**H_2－C＝CH－），16.1（**C**H_3－C＝CH－）.（Aoki *et al*，1982）.

Acknowledgements We are grateful to the Analytical Group of the Department of Phytochemistry Kunming Institute of Botany for measurements of all spectra.

References

吴征镒，1990．**新华本草纲要，第**3**册**〔M〕．**上海：科学技术出版社**，355～365

龚运淮，1986．**天然有机化合物的**^{13}C**核磁共振化学位移**〔M〕．**昆明：云南科技出版社**，182～186

Aoki T，Jakagi K，Hirata T *et al*，1982．Two naturally occurring acyclic diterpene and norditerpene aldehydes from *Tetragonia tetragonoides*〔J〕．*Phytochemistry*，**21**（6）：1361～1363

Falshaw C P，Ollis W D，Ormand K L，1969．The spectroscopic identification of coniferin〔J〕．*Phytochemistry*，**8**：913～915

Foderaro T A，Stermitz F R，1992．Iridoid glycosides from *Penstemon* species：a C－5，C－9 trans iridoid and C－8 epimeric pairs〔J〕．*Phytochemistry*，**31**（12）：4191～4195

Jensen S R，Nielsen B J，1980．Iridoid glucosides in *Griselinia*，*Aralidium* and *Toricellia*〔J〕．*Pytochemistry*，**19**：2685～26884